

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-116352

(43)公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51)IntCl.<sup>6</sup>

C 0 4 B 38/04

識別記号

F I

C 0 4 B 38/04

B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-282269

(22)出願日 平成9年(1997)10月15日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 宮川 直通

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 篠原 伸広

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

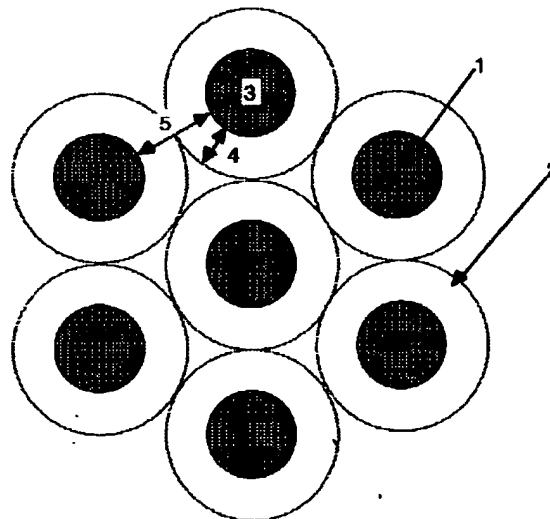
(74)代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

(54)【発明の名称】 セラミックス多孔体の製造方法

(57)【要約】

【課題】有機繊維を用いることなく一方向に配向した多数の制御された貫通気孔を有するセラミックス多孔体を提供する。

【解決手段】静磁場中に静置した多孔質基材表面に熱処理後セラミックスとなる物質2を被覆した金属磁性繊維1を一方向に配向し、その上にセラミックススラリーを被着し、乾燥固化後加熱処理し、次いで酸処理により金属磁性材料を除去し、再度加熱し、結合強化する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(1)熱処理後セラミックス材料となる物質を被覆した金属磁性繊維材料を多孔質基材表面に一方に配向させる工程と、(2)前記繊維材料を磁場方向に一方配向させた状態にある多孔質基材上にセラミックス材料を含有するスラリーを被着し、乾燥後固化せしめてセラミックスマトリックス中に磁性繊維材料が一方に配向した成形体を得る工程と、(3)成形体を真空または不活性雰囲気中で、金属磁性繊維とマトリックスであるセラミックスが反応する温度以下で加熱処理する工程と、(4)加熱処理したセラミックスマトリックスから金属繊維材料を除去する工程と、(5)セラミックスマトリックスを再度加熱処理を行い、強化する工程を備えたことを特徴とする、一方に配列した貫通孔を有するセラミックス多孔体の製造方法。

【請求項2】金属繊維被覆物がマトリックスと同種のセラミックス粉末あるいは熱処理後マトリックスと同化するものであることを特徴とする請求項1に記載のセラミックス多孔体の製造方法。

【請求項3】金属磁性繊維に熱処理後セラミックスとなる材料を被覆し、その被覆層の厚さにより気孔率を制御することを特徴とする請求項1または2に記載のセラミックス多孔体の製造方法。

【請求項4】金属磁性繊維の直径により多孔体の気孔径を制御することを特徴とする請求項1、2または3に記載のセラミックス多孔体の製造方法。

【請求項5】金属磁性繊維材料として鉄、ニッケルまたはコバルトの繊維を用いることを特徴とする請求項1、2、3または4に記載のセラミックス多孔体の製造方法。

【請求項6】得られる多孔体の見掛け気孔率が5%以上60%以下であることを特徴とする請求項1に記載のセラミックス多孔体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はセラミックスマトリックス中に、方向のそろった均一な気孔径の貫通孔を有するセラミックス多孔体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】セラミックス多孔体はフィルタ、断熱材、触媒担体などの産業上幅広く利用されている。しかし、従来のセラミックス多孔体の製法においては、粒径を制御したセラミックス粉末を使用して気孔径や気孔率を制御したり、ウレタン等の有機成分を気孔付与剤として添加し、焼結中に気孔付与剤を燃焼除去し多孔体を得る方法が一般的であった。しかし、得られる多孔体中には気孔が3次元に無秩序に配向した形態で存在するのが一般的であった。例えばフィルタ用途を例にあげると、ろ過方向に対して同方向に配した気孔は必要であるが、ろ過方向に配した気孔はフィルタのろ過機能の発現に必

ずしも必要なく、むしろ多孔体の強度低下につながる。したがって、ろ過方向に垂直な気孔のみを有する多孔体はろ過効率の高いフィルタとして期待できる。

【0003】マトリックスのある一つの面に対して垂直に配向した貫通孔を有する多孔体およびその製造方法としては例えば特公平6-37290、特公平6-37291に微細な気孔径が貫通した構造を有するアルミナ質膜を、アルミニウム板または箔の陽極酸化法によって得る方法が記載されている。また、特開平6-56554には磁性体粉末と複合化して長さ方向に磁気極性を有した有機高分子繊維と導電性粉末、溶剤等を含む原料に静磁場を印可し、有機高分子繊維の配向を素材の厚み方向にそろえた後、グリーンシートを成形し、焼成することによって高分子繊維を除去し、開気孔がシートの厚み方向に配向した電極材料を製造する方法が記載されている。

【0004】しかし、特公平6-37290および特公平6-37291に記載されている方法ではアルミニウム板または箔の陽極酸化法によって直線の貫通気孔を得るため、素材がアルミナに限られ、また得られる多孔体も厚さが例えば20 $\mu$ m程度の膜状のものしか得ることができないという欠点がある。また、特開平6-56554に記載されている製法によると、開気孔がシートの厚み方向に略配向した素材を得るためには、あらかじめ磁性体粉末と複合化して長さ方向に磁気極性を有した有機高分子を準備する必要があるという問題がある。また、本発明者らは先に特願平8-290625において一方貫通孔多孔体の作製方法について提供している。しかし、この方法においては、一方貫通孔多孔体を作製は可能であるが、気孔径を精密に制御し、かつ任意に気孔率を任意に制御するのは困難であるという問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明にはこれら従来技術を背景とし、特に有機繊維等を用いることなく一方に配向した均一な貫通気孔を有する所望の気孔率を有するセラミックス多孔体を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の課題を達成すべくなされたものであり、第1の発明はセラミックス多孔体の製造工程が、(1)熱処理後セラミックス材料となる物質を被覆した金属磁性繊維材料を多孔質基材表面に一方に配向させる工程と、(2)前記繊維材料を磁場方向に一方配向させた状態にある多孔質基材上にセラミックス材料を含有するスラリーを被着し、乾燥後固化せしめてセラミックスマトリックス中に磁性繊維材料が一方に配向した成形体を得る工程と、(3)成形体を真空または不活性雰囲気中で、金属磁性繊維とマトリックスであるセラミックスが反応する温度以下で加熱処理する工程と、(4)加熱処理したセラミックスマ

トリックスから酸処理により金属繊維材料を除去する工程と、(5)セラミックスマトリックスを大気中で再度加熱処理を行い、強化する工程を備えたことを特徴とする。

【0007】本発明の好ましい態様の1つは、使用する金属磁性繊維にマトリックスと同種のセラミックス粉末あるいは熱処理後マトリックスと同化するものを被覆することであり、他の好ましい態様の1つは、その被覆層の厚みにより任意に所望の気孔率を制御すること、他の好ましい態様の1つはその気孔径を繊維の直径により制

御することを特徴とする。

【0008】発明の詳細については以下に明記する。

【0009】まず、本発明による多孔質セラミックス多孔体の製造方法の第一段階は、ニッケルまたは鉄等の金属繊維に熱処理後セラミックスとなる層を被覆する工程である。使用するニッケル繊維、鉄繊維等は市販されているものでよい。

【0010】多孔体の気孔径は使用する繊維の直径により決定されるため、目的の気孔径となる直径の金属磁性繊維を使用することが好ましい。この繊維に被覆層を形成する場合、マトリックスと同じセラミックス材料粉末、あるいは熱処理後マトリックスと同化するような素材が好ましい。

【0011】なお、同化するとは2種類以上の物質が反応し、そのマトリックスを構成している物質となることを意味する。例えば、コーディエライトをマトリックスとする場合、マトリックスとなる材料と同種の物質となる被覆物質としてはマトリックスと同じ材料であるコーディエライト粉末か、または熱処理後コーディエライトとなるシリカ、アルミナ、マグネシア3種類の混合粉末を金属繊維に被覆する。その理由としてマトリックス材料と異なる粉末により被覆すると、後述する第3の工程、あるいは最終的工程の熱処理段階においてマトリックスと反応し、他の化合物を生成してしまうためである。

【0012】そのコーティング方法はどのような方法でもよいが、例えば電気泳動法などのように、比較的繊維と強固に被着し、かつ被覆層の厚みをコントロールできるような方法が好ましい。そして電気泳動法で被着する場合、スラリー濃度、電圧、被着時間を変化させ、コーティング層の厚みを制御する。

【0013】この層の厚みにより最終的に得られる多孔体の気孔率が決定されるため、目的の気孔率になる厚みの被覆層を形成する必要がある。図1に繊維の配置図、図2に配置された繊維とその繊維間の間隔の比による気孔率の変化のグラフを示す。まず図1について説明する。繊維1が被覆層2を介して最密充填して配向すると図に示されるような配置となる。この繊維1の直径

(R) 3により気孔径が決定され、かつ被覆層2の厚み(T) 4により貫通孔密度=気孔率が決定される。した

がって、細孔径のサイズを小さくする場合は使用する繊維の直径を小さくし、気孔率を制御するには繊維の直径に対する被覆層の厚みを薄くしてやればよい。その被覆層3は直径に対し厚みが3倍～1/5の範囲であることが好ましい。

【0014】その理由について図2を用いて説明する。図2は繊維の直径(R)と繊維間の間隔(D:DはTの2倍)の比から得られる多孔体の気孔率を示すグラフである。この図より被覆層が3倍以上であると気孔率が5%以下となるため多孔体とならない。また、被覆層が1/5以下であると気孔率は60%以上のものを得ることが可能となるが強度が低くなり好ましくない。

【0015】次の工程は繊維を配向させる工程である。金属繊維を配向させるためには被覆層を持つニッケルあるいは鉄繊維を静磁場中に静置した多孔質基板上に落下させればよい。落下した繊維はそれ自身が磁化されることにより磁場方向に配向する。そして設けられた被覆層の間隔に繊維群を形成する。

【0016】第2の工程は、適当な間隔でニッケルまたは鉄繊維が配列した多孔質基材上に、酸化物セラミックス粉末を含有するスラリーを徐々に流し込む工程である。流し込まれたスラリーの水分は、多孔質基材中に配された微細気孔による毛管力によって基材中に吸引され半硬化した固形層を形成する。更に固形層表面からの水分の蒸発によって、内部に柱状に堆積した金属粉末を含む成形体を得ることができる。

【0017】ここで、スラリーはセラミックス粉末と溶媒からなり、該セラミックス粉末は後工程でのマトリックス強化の観点から45 $\mu$ m、好ましくは10 $\mu$ m以下の酸化物、炭化物、窒化物等であって例えばアルミナ、ムライト、コーディエライト、炭化ケイ素、窒化ケイ素が使用でき、またはこれら1種以上の混合物であってもよい。また、該スラリーには分散の促進や、あるいは成形体を構成する粒子間の結合を強化する目的で、通常セラミックスの分散に用いられるトリポリリン酸ソーダ、ポリカルボン酸アンモニウム塩などの分散剤や、結合強化に用いられるポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のバインダーを添加することもできる。

【0018】なお、多孔質基材としては、石膏板や多孔質アルミナ基板などが適当である。次の工程は通常成形体を基材から分離するのであるが、目的や基材によってはそのままの状態下次の工程に持っていくことも可能である。

【0019】次の第3工程は、金属繊維を含む成形体を真アルゴン、ヘリウム等の不活性雰囲気中で金属磁性材料とマトリックスである酸化物セラミックスが反応する温度以下で加熱する工程である。この工程はマトリックスであるセラミックス粉末間の結合を強化し、次の第4工程における酸処理の際にセラミックス粉末の流出を防止するために必要である。ここで成形体の熱処理を真空

またはアルゴン、ヘリウム等の不活性雰囲気とした理由は、金属粉末が酸素や窒素等と反応して反応物を形成することを防止するためでありさらに、熱処理温度を金属磁性材料とマトリックスである酸化物セラミックスが反応する温度以下とした理由は、反応が進行するとマトリックスが変質し、所望の材質のマトリックスを得ることができるだけでなく、金属成分も変質するため、次行程での酸による溶出等による除去が困難になるためである。使用したマトリックスと金属磁性材料が反応する温度は状態図や実験によって確認できるが、例えば金属磁性材料としてニッケル、マトリックスとしてアルミナを用いた場合、800~1000℃で1~3時間熱処理することによって、ニッケルとアルミナの反応を防止しながら、かつアルミナマトリックスを強化することができる。

【0020】第4の工程は、加熱処理したセラミックスマトリックスから酸処理等によって金属磁性繊維を除去する工程であり、前工程にて熱処理した柱状の金属繊維を含むセラミックス体を酸処理の場合、塩酸、硫酸などの酸中に浸漬することによって金属成分が溶出し、一方向に繊維の直径の貫通孔が被覆層厚みにより形成された間隔で分布したセラミックス多孔体を得ることができる。ここで、金属の溶出を促進するために酸溶液の温度を90~100℃程度に上げてマトリックスに何ら異常はなくあるいはさらに加熱して酸を含む蒸気中にセラミックス体を置き、金属成分を除去することも可能である。セラミックスマトリックス中に混入した酸成分は、簡単な水洗浄後超音波洗浄機等で取り除くことができる。

【0021】最終的な工程は前記貫通孔を含むセラミックス体を熱処理によって強化するものであり、アルミナ、ムライト等の酸化物の場合は大気中、窒化ケイ素等の窒化物は窒素中、炭化ケイ素等の炭化物の場合はアルゴン中でマトリックスを構成するセラミックス粒子間の結合が促進され、緻密化が進行する温度領域で処理することが強度の高い多孔体を得るために効果的である。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明にはこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0023】実施例1

平均粒径が0.6μmのアルミナ粉末を20g、イオン交換水を80g用意しイオン交換水を攪拌しながら混合し、超音波解砕を用いあらかじめ鋳込み用スラリーを調製用意した。また、繊維コーティング用スラリーとしてアルミナ5重量%スラリーを硝酸によりpH3に調製し、用意した。次に平均直径が100μmのニッケル繊維をコーティングするため、繊維を直流電源陰極に接続し、30Vの電圧をかけ、アルミナスラリー中に浸漬し、厚さ150ミクロンのアルミナ層を被覆した。被覆した繊維は長さ5mmに切断し、貫通孔形成材料とし

た。切断した金属磁性繊維はネオジウム磁石上にある石膏板上に落下させ配向後、用意したスラリーを石膏板上に流し込み乾燥、固化後、石膏板より取り外し、成形体を作製した。作製した成形体をアルゴン雰囲気中で800℃、2時間で熱処理を行った。その後、塩酸中に浸漬し50℃、10時間で酸処理を行った。酸処理後、イオン交換水により再度水洗浄し、乾燥を行った。乾燥した試料を大気中、1600℃2時間で焼結を行った。得られた多孔体は気孔率27%、気孔径は80μm、気孔径の間隔は140μmであった。

【0024】実施例2

平均粒径が0.6μmのアルミナ粉末を20g、イオン交換水を80g用意しイオン交換水を攪拌しながら混合し、超音波解砕を用いあらかじめ鋳込み用スラリーを調製用意した。また、繊維コーティング用スラリーとしてアルミナ50重量%の濃厚なスラリーを硝酸によりpH3に調製しさらにポリビニルアルコール系のバインダーを10重量%添加し、用意した。次に平均直径が50μmのニッケル繊維をコーティングするため、用意したスラリー中に浸漬→被着→乾燥の工程を繰り返し、厚さ50ミクロンのアルミナ層を被覆した。被覆した繊維は長さ5mmに切断し、貫通孔形成材料とした。切断した金属磁性繊維はネオジウム磁石上にある石膏板上に落下させ配向後、用意したスラリーを石膏板上に流し込み乾燥、固化後、石膏板より取り外し、成形体を作製した。作製した成形体をアルゴン雰囲気中で800℃、2時間で熱処理を行った。その後、塩酸中に浸漬し50℃、10時間で酸処理を行った。酸処理後、イオン交換水により再度水洗浄し、乾燥を行った。乾燥した試料を大気中、1600℃2時間で焼結を行った。得られた多孔体は気孔率35%、気孔径は40μm、気孔径の間隔は45μmであった。

【0025】実施例3

平均粒径が0.6μmのアルミナ粉末を20g、イオン交換水を80g用意しイオン交換水を攪拌しながら混合し、超音波解砕を用いあらかじめ鋳込み用スラリーを調製用意した。また、繊維コーティング用スラリーとしてアルミナ5重量%スラリーをpHを硝酸により3に調製し、用意した。次に平均直径が25μmのニッケル繊維をコーティングするため、繊維を直流電源陰極に接続し、5Vの電圧をかけ、アルミナスラリー中に浸漬し、厚さ10ミクロンのアルミナ層を被覆した。被覆した繊維は長さ5mmに切断し、貫通孔形成材料とした。切断した金属磁性繊維は電磁石上にある石膏板上に落下させ配向後、用意したスラリーを石膏板上に流し込み乾燥、固化後、石膏板より取り外し、成形体を作製した。作製した成形体をアルゴン雰囲気中で800℃、2時間で熱処理を行った。その後、塩酸中に浸漬し50℃、24時間で酸処理を行った。酸処理後、イオン交換水により再度水洗浄し、乾燥を行った。乾燥した試料を大気中、1

7

600℃2時間で焼結を行った。得られた多孔体は気孔率40%、気孔径は20 $\mu$ m、気孔径の間隔は10 $\mu$ mであった。

【0026】

【発明の効果】以上、本発明により特に材料を限定することなく一方向に配向した均一に制御された貫通気孔を有する多孔体を供することができ、高温ガス中に含まれる灰などの分離するための高性能ろ過フィルタを作成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

10

8

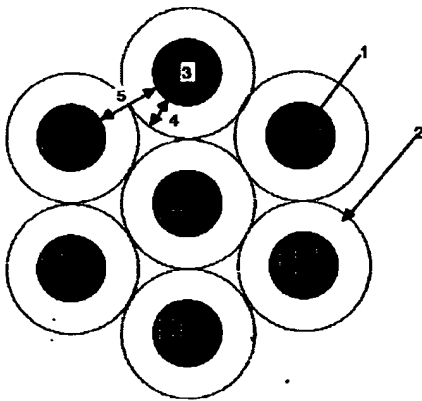
【図1】繊維の配置を示す模式図

【図2】繊維直径と繊維間隔の比に対する気孔率の変化を示す図

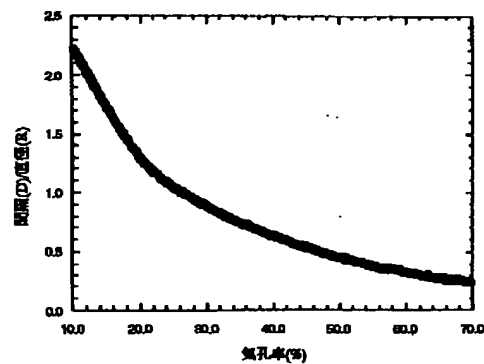
【符号の説明】

- 1：金属磁性繊維
- 2：被覆層
- 3：繊維の直径(R)
- 4：被覆道の厚さ(T)
- 5：繊維間隔(D)

【図1】



【図2】



PAT-NO: JP411116352A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11116352 A  
TITLE: PRODUCTION OF POROUS CERAMIC  
PUBN-DATE: April 27, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MIYAGAWA, NAOMICHI  
SHINOHARA, NOBUHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

ASAHI GLASS CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP09282269

APPL-DATE: October 15, 1997

INT-CL (IPC): C04B038/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a porous body of a desired porosity that has oriented uniform through-holes by allowing a metal magnetic fiber material to be oriented on the surface of a porous base material in a magnetic field, coating the resultant porous body with a ceramic material-containing slurry and drying them to solidness.

SOLUTION: Nickel, iron or cobalt is used as the metal magnetic fiber material. The porous base material is, for example, gypsum board or porous alumina base plate. The slurry comprises a ceramic powder and a solvent and

the powder is alumina with an average particle size of  $\leq 10 \mu\text{m}$ . In order to orienting the metal fibers, a porous base plate is allowed to stand still in the stationary magnetic field and the metal fibers are allowed to fall on the porous based plate. Then, the slurry containing ceramic is cast and dried to solidification. The solidified product is heat-treated ( $800-1,000^\circ\text{C}$  in the case of nickel or alumina), treated with an acid as hydrochloric acid at  $90-100^\circ\text{C}$  to leach out the metal fibers. Finally, the resultant product is heat treated again to give the objective porous body with a porosity of 5-60%.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO